

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 815 828 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.01.1998 Bulletin 1998/02

(51) Int Cl.⁶: A61K 7/06, A61K 7/48

(21) Numéro de dépôt: 97401400.3

(22) Date de dépôt: 18.06.1997

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorité: 28.06.1996 FR 9608107

(71) Demandeur: L'OREAL
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• Dupuis, Christine
75018 Paris (FR)
• Hansenne, Isabelle
75017 Paris (FR)

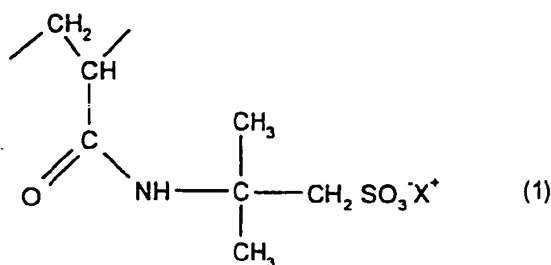
• Maubru, Mireille
78400 Chatou (FR)
• Sebillotte-Arnaud, Laurence
94240 L'Hay Les Roses (FR)
• Lorant, Raluca
94320 Thiais (FR)

(74) Mandataire: Miszputen, Laurent
L'OREAL
Département Propriété Industrielle
Centre Charles Zviak
90, rue du Général Roguet
92583 Clichy Cédex (FR)

(54) Utilisation en cosmétique d'un poly(acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique) réticulé et neutralisé à au moins 90% et compositions topiques les contenant

(57) La présente demande concerne l'utilisation comme produit cosmétique de polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90%. Il comprennent en général, distribués de façon aléatoire :

a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (1) suivante :



dans laquelle X⁺ désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10% mol des cations X⁺ pouvant être des protons H⁺ ;

b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques ; les proportions en poids étant définis par rapport au poids total du polymère.

La présente demande concerne en particulier leur utilisation comme agent épaississant et/ou gélifiant dans des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques.

EP 0 815 828 A1

Description

La présente demande concerne l'utilisation comme produit cosmétique de polymères réticulés poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) neutralisés à au moins 90% et les compositions cosmétiques ou dermatologiques le contenant

Les compositions cosmétiques ou dermatologiques présentent en général une viscosité élevée et sont pour la plupart formulées sous une forme liquide épaissie telle qu'un lait, une crème, un gel ou une pâte. Ce type de présentation est très appréciée par le consommateur : il correspond le plus souvent à une préoccupation pratique pour le formulateur : faciliter la prise du produit hors de son conditionnement sans perte significative, limiter la diffusion du produit à la zone locale de traitement et pouvoir l'utiliser dans des quantités suffisantes pour obtenir l'effet cosmétique ou dermatologique recherché.

Cet objectif est important pour les formulations telles que celles des produits pour le soin, l'hygiène ou le maquillage qui doivent bien s'étaler de façon homogène sur la surface locale à traiter ainsi que les compositions capillaires qui doivent bien s'étaler et se répartir de façon régulière le long des fibres kératiniques et ne pas ruisseler sur le front, la nuque ou le visage ou dans les yeux.

Pour satisfaire à ces conditions, on augmente la viscosité des compositions par l'ajout de polymères épaississants et/ou gélifiants.

On connaît dans l'état de la technique des homopolymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) comme les produits commerciaux COSMEDIA HSP1160 et RHEOTIK 8011 de la société HENKEL. Ils sont utilisés comme agents épaississants et/ou gélifiants dans de nombreuses formulations cosmétiques. Ces polymères ne permettent pas d'obtenir des compositions stables et homogènes pouvant atteindre des viscosités élevées dans une large gamme de pH. Ils conduisent le plus souvent à des gels fluides, hétérogènes, filants et collants.

La demanderesse a découvert de manière surprenante une nouvelle famille de polymères épaississants et/ou gélifiants permettant d'obtenir un très grand nombre de formulations cosmétiques et dermatologiques pouvant contenir des supports de nature différente.

L'invention a pour objet l'utilisation comme produits cosmétiques de polymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90% et que l'on définira plus en détail dans la suite de la description

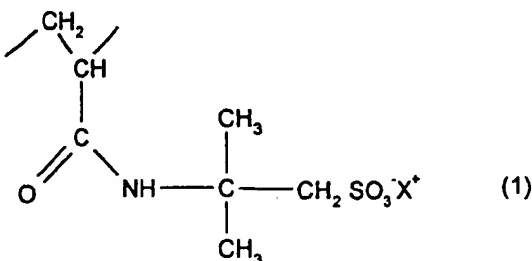
L'invention concerne en particulier leur utilisation comme agent épaississant et/ou gélifiant dans des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques.

Ces polymères permettent notamment de préparer de nombreuses compositions aqueuses, dans une large gamme de pH, dont la viscosité reste stable dans le temps à température ambiante ou à des températures plus élevées.

Ils permettent en outre de réaliser des gels aqueux transparents, homogènes, non-coulants, non-filants, doux et glissants à l'application et stables à la conservation.

Les polymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et pratiquement ou totalement neutralisés, conformes à l'invention, sont hydrosolubles ou gonflables dans l'eau. Ils sont en général caractérisés par le fait qu'ils comprennent, distribués de façon aléatoire :

a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (1) suivante :



dans laquelle X⁺ désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10% mol des cations X⁺ pouvant être des protons H⁺ ;

b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux doubles liaisons oléfines ; les proportions en poids étant définis par rapport au poids total du polymère.

De façon préférentielle, les polymères de l'invention comportent un nombre de motifs de formule (1) dans une

quantité suffisamment élevée pour obtenir des particules de polymère dont le volume hydrodynamique en solution d'eau présente un rayon allant de 10 à 500 nm et dont la distribution est homogène et unimodale.

Les polymères selon l'invention plus particulièrement préférés comprennent de 98 à 99,5 % en poids de motifs de formule (1) et de 0,2 à 2 % en poids de motifs réticulants.

5 X^+ représente un cation ou un mélange de cations choisis en particulier parmi un proton, un cation de métal alcalin, un cation équivalent de celui d'un métal alcalino-terreux ou l'ion ammonium.

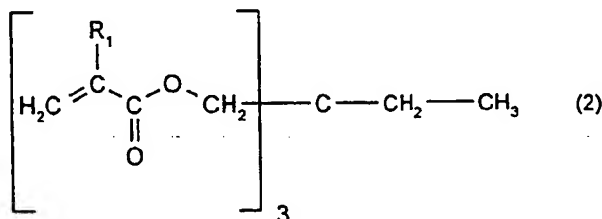
Plus particulièrement, 90 à 100% mole des cations sont des cations NH_4^+ et 0 à 10% mole sont des protons (H^+).

Les monomères de réticulation ayant au moins deux doubles liaisons oléfiniques sont choisis par exemple parmi le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-
10 éther, le tétrallyl-oxéthanoyl ou d'autres allyl ou vinyléthers alcools polyfonctionnels, le diacrylate de tétraéthylène-glycol, la triallylamine, le triméthylolpropane-diallyléther, le méthylène-bis-acrylamide ou le divinylbenzène.

Les monomères de réticulation ayant au moins deux doubles liaisons oléfiniques sont plus particulièrement choisis parmi ceux répondant à la formule générale (2) suivante :

15

20



25 dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un alkyle en C_1 - C_4 et plus particulièrement méthyle (triméthylolpropane triacrylate).

La réaction de polymérisation des polymères de l'invention produit non seulement des chaînes linéaires mais aussi des molécules de polymère ramifiées ou réticulées. Ces molécules peuvent être caractérisées notamment par leur comportement rhéologique dans l'eau mais plus particulièrement par la diffusion de la lumière dynamique.

30 Dans le cas de la caractérisation des molécules par la diffusion de la lumière dynamique, on mesure la distribution du volume hydrodynamique des structures du polymère. Les macromolécules dissoutes dans l'eau sont flexibles et entourées par une enveloppe de solvation formée de molécules d'eau. Avec des polymères chargés comme ceux de l'invention, la taille des molécules dépend de la quantité de sel dans l'eau. Dans les solvants polaires, la charge uniforme le long de la chaîne principale du polymère conduit à une expansion importante de la chaîne polymérique.
35 Le fait d'accroître la quantité de sel augmente la quantité d'électrolyte dans le solvant et écrante les charges uniformes du polymère. En plus des molécules transportées dans l'enveloppe de solvation, les molécules de solvant sont fixées dans les cavités du polymère. Dans ce cas, les molécules de solvant font partie des macromolécules en solution et se déplacent à la même vitesse moyenne. Ainsi, le volume hydrodynamique décrit la dimension linéaire de la macromolécule et de ces molécules de solvation.

40 Le volume hydrodynamique v_h est déterminé par la formule suivante :

$$v_h = M/N_A \times (V_2 + dV_1)$$

45 avec:

M désignant la masse en grammes de la macromolécule non-dissoute ;

N_A désignant le nombre d'Avogadro ;

V_1 désignant le volume spécifique du solvant ;

50 V_2 désignant le volume spécifique de la macromolécule ;

d la masse en grammes du solvant qui est associé avec 1 gramme de macromolécule non-dissoute.

Si la particule hydrodynamique est sphérique, il est alors facile de calculer à partir du volume hydrodynamique le rayon hydrodynamique par la formule :

55

$$v_h = 4\pi R^3/3$$

avec R désignant le rayon dynamique.

Les cas où les particules hydrodynamiques sont des sphères parfaites sont extrêmement rares. La majorité des polymères synthétiques impliquent des structures compactées ou des ellipsoïdes à haute excentricité. Dans ce cas, la détermination du rayon s'effectue sur une sphère qui est équivalente d'un point de vue frottement à la forme de la particule considérée.

En règle générale, on travaille sur des distributions de poids moléculaire et donc sur des distributions de rayon et de volume hydrodynamique. Pour les systèmes polydispersés, on doit calculer la distribution des coefficients de diffusion. De cette distribution, on en déduit les résultats relatifs à la distribution radiale et à la distribution des volumes hydrodynamiques.

Les volumes hydrodynamiques des polymères de l'invention sont en particulier déterminés par diffusion de la lumière dynamique à partir des coefficients de diffusion D selon STOKES-EINSTEIN de formule : $D = kT/6\pi\eta R$ où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue en degrés Kelvin, η est la viscosité du solvant (eau) et R est le rayon hydrodynamique.

Ces coefficients de diffusion D sont mesurés selon la méthode de caractérisation d'un mélange de polymères par diffusion au LASER décrite dans les références suivantes :

- (1) Pecora, R ; Dynamic Light Scattering ; Plenum Press, New York, 1976 ;
- (2) Chu, B ; Dynamic Light Scattering ; Academic Press, New York, 1994 ;
- (3) Schmitz, KS ; Introduction to Dynamic Light Scattering ; Academic Press, New York, 1990 ;
- (4) Provincher S.W. ; Comp. Phys., 27, 213, 1982 ;
- (5) Provincher S.W. ; Comp. Phys., 27, 229, 1982 ;
- (6) ALV Laservertriebsgesellschaft mbH, Robert Bosch Str. 47, D-63225 Langen, Germany ;
- (7) ELS-Reinheimer Strasse 11, D-64846 Gross-Zimmern, Germany ;
- (8) CHI WU et al, Macromolecules, 1995, 28,4914-4919.

Les polymères particulièrement préférés sont ceux présentant une viscosité mesurée au viscosimètre BROOK-FIELD, mobile 4, à une vitesse de rotation de 100 tours/minutes dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C supérieure ou égale à 1000 cps et plus préférentiellement allant de 5000 à 40000 cps et plus particulièrement de 6500 à 35000 cps.

Les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés de l'invention peuvent être obtenus selon le procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

(a) on disperse ou on dissout le monomère acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique sous forme libre dans une solution de tertio-butanol ou d'eau et de tertio-butanol ;

(b) on neutralise la solution ou la dispersion de monomère obtenue en (a) par une ou plusieurs bases minérales ou organiques, de préférence l'ammoniaque NH_3 , dans une quantité permettant d'obtenir un taux de neutralisation des fonctions acides sulfoniques du polymère allant de 90 à 100% ;

(c) on ajoute à la solution ou dispersion obtenue en (b), le ou les monomères réticulants ;

(d) on effectue une polymérisation radicalaire classique en la présence d'amorceurs de radicaux libres à une température allant de 10 à 150°C ; le polymère précipitant dans la solution ou la dispersion à base de tertio-butanol.

Un autre objet de l'invention consiste en des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé à au moins 90% tel que décrit précédemment.

Les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés, pratiquement ou totalement neutralisés sont présents dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention dans des concentrations allant préférentiellement de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids.

Les compositions de l'invention contiennent un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les muqueuses et les cheveux ou toute autre zone cutanée du corps.

Les compositions contiennent de préférence un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable. Elles présentent un pH pouvant aller de préférence de 1 à 13 et plus préférentiellement de 2 à 12.

Le milieu cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable des compositions selon l'invention est plus particulièrement constitué d'eau et éventuellement de solvants organiques cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptables.

Les solvants organiques peuvent représenter de 5 % à 98 % du poids total de la composition. Ils peuvent être choisis dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles ou leurs mélanges.

Parmi les solvants organiques hydrophiles, on peut citer par exemple des mono-alcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'isobutanol ; des polyéthylène glycols ayant de 6 à 80 oxydes d'éthylène ; des polyols tels que le propylène glycol, le butylène glycol, le glycérol, le sorbitol ; les mono- ou di-alkyle d'isosorbide dont les groupements alkyle ont de 1 à 5 atomes de carbone comme le diméthyl isosorbide ; les éthers de glycol comme le diéthylène glycol mono-méthyl ou mono-éthyl éther et les éthers de propylène glycol comme le dipropylène glycol méthyl éther.

Comme solvants organiques amphiphiles, on peut citer des polyols tels que des dérivés de polypropylène glycol (PPG) tels que les esters de polypropylène glycol et d'acide gras, de PPG et d'alcool gras comme le PPG-23 oléyl éther et le PPG-36 oléate.

Comme solvants organiques lipophiles, on peut citer par exemple les esters gras tels que l'adipate de diisopropyle, l'adipate de dioctyle, les benzoates d'alkyle.

Afin que les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention soient plus agréables à utiliser (plus douce à l'application, plus nourrissante, plus émolliente), il est possible d'ajouter une phase grasse dans le milieu de ces compositions.

La phase grasse représente de préférence, de 0 % à 50 % du poids total de la composition.

Cette phase grasse peut comporter une ou plusieurs huiles choisies de préférence dans le groupe constitué par :

- les silicones volatiles ou non-volatiles, linéaires, ramifiées ou cycliques, organomodifiées ou non, hydrosolubles ou liposolubles,
- les huiles minérales telles que l'huile de paraffine et de vaseline,
- les huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène,
- les huiles d'origine végétale telles que l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de macadamia, l'huile de pépins de raisin, l'huile de colza, l'huile de coprah,
- les huiles synthétiques telles que l'huile de purcellin, les isoparaffines,
- les huiles fluorées et perfluorées,
- les esters d'acides gras tels que l'huile de Purcellin.

Elle peut aussi comporter comme matière grasse un(e) ou plusieurs alcools gras, acides gras (acide stéarique) ou cires (paraffine, cires de polyéthylène, carnauba, cire d'abeilles).

De façon connue, toutes les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, d'autres gélifiants et/ou épaississants classiques ; des polymères ; des émulsionnants ; des tensio-actifs ; des agents hydratants ; des émollients ; des filtres solaires ; des actifs hydrophiles ou lipophiles comme des céramides ; des agents anti-radicaux libres ; des répulsifs pour insectes ; des agents amincissants ; des bactéricides ; des séquestrants ; des antipelliculaires ; des antioxydants ; des conservateurs ; des agents alcanisants ou acidifiants ; des parfums ; des charges ; des matières colorantes. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes appropriées pour une application topique, notamment sous forme de solutions du type lotion ou sérum ; sous forme de gels aqueux ; sous forme d'émulsions obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), de consistance liquide, semi-liquide ou solide telles que des laits, des crèmes plus ou moins onctueuses, des pâtes. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés capillaires notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des fibres kératiniques telles que les cheveux.

Elles peuvent être des produits de coiffage tels que des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions de l'invention peuvent être également des shampoings, des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampoing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

Les compositions de l'invention peuvent être également utilisées comme produit de soin et/ou l'hygiène tels que des crèmes de protection, de traitement ou de soin pour le visage, pour les mains ou pour le corps, des laits corporels de protection ou de soin, des lotions, gels ou mousses pour le soin de la peau et des muqueuses ou pour le nettoyage de la peau.

5 Les compositions de l'invention peuvent être également utilisées comme produit antisolaires.

Les compositions peuvent également consister en des préparations solides constituant des savons ou des pains de nettoyage.

Les compositions de l'invention peuvent être également utilisées comme produit de soin bucco-dentaire tel que des pâtes dentifrices, des bains de bouche.

10 Les compositions peuvent être des produits pour le maquillage tels que des crèmes pour le visage, des fonds de teint, des mascaras, des eye-liner, des rouges à lèvres.

Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement non-thérapeutique cosmétique de la peau, du cuir chevelu, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses, caractérisé par le fait qu'on applique sur le support kératinique une composition telle que définie ci-dessus, selon la technique d'utilisation habituelle de cette composition. Par exemple : application de crèmes, de gels, de sérums, de lotions, de laits sur la peau, le cuir chevelu et/ou les muqueuses.

15 Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE DE PREPARATION A

20

Dans un ballon de 5 litres muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre et d'un dispositif de conduite pour l'azote et pour l'ammoniacque, on introduit 2006,2 g de tertio-butanol puis 340,0 g d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique que l'on disperse dans la solution sous forte agitation. Après 30 minutes, on ajoute l'ammoniacque par le conduit supérieur du ballon et on maintient le mélange réactionnel pendant 30 minutes à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre de 6-6,5. On introduit ensuite 32,0 g d'une solution de triméthylolpropane triacrylate à 25% dans le tertio-butanol et on chauffe jusqu'à 60°C tandis que le milieu réactionnel est simultanément rendu inerte par apport de l'azote dans le ballon. Une fois cette température atteinte, on ajoute du dilauréoperoxyde. La réaction se déclenche aussitôt, ce qui se traduit par une montée de température et par une précipitation du polymérisat. 15 minutes après le début de la polymérisation, on introduit un courant d'azote. 30 minutes après l'ajout de l'amorceur, la température du milieu réactionnel atteint un maximum de 65-70°C. 30 minutes après avoir atteint cette température, on chauffe au reflux et on maintient dans ces conditions pendant 2 heures. On observe au cours de la réaction la formation d'une pâte épaisse. On refroidit jusqu'à la température ambiante et on filtre le produit obtenu. La pâte récupérée est ensuite séchée sous vide à 60-70°C pendant 24 heures. On obtient 391 g de poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé, ayant viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, à une vitesse de rotation de 100 tours/minutes dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C allant de 15000 cps à 35.000 cps. La viscosité du polymère sera choisie et contrôlée selon des moyens classiques en fonction de l'application cosmétique envisagée.

30

35

Le rayon hydrodynamique du polymère obtenu dans une solution aqueuse déterminé par diffusion de la lumière dynamique est de 440 nm.

40

EXEMPLE DE PREPARATION B

Dans un ballon de 5 litres muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre et d'un dispositif de conduite pour l'azote et pour l'ammoniacque, on introduit 2006,2 g de tertio-butanol puis 340,0 g d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique que l'on disperse dans la solution sous forte agitation. Après 30 minutes, on ajoute l'ammoniacque par le conduit supérieur du ballon et on maintient le mélange réactionnel pendant 30 minutes à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre de 6-6,5. On introduit ensuite 19,2 g d'une solution de triméthylolpropane triacrylate à 25% dans le tertio-butanol et on chauffe jusqu'à 60°C tandis que le milieu réactionnel est simultanément rendu inerte par apport de l'azote dans le ballon. Une fois cette température atteinte, on ajoute du dilauréoperoxyde. La réaction se déclenche aussitôt, ce qui se traduit par une montée de température et par une précipitation du polymérisat. 15 minutes après le début de la polymérisation, on introduit un courant d'azote. 30 minutes après l'ajout de l'amorceur, la température du milieu réactionnel atteint un maximum de 65-70°C. 30 minutes après avoir atteint cette température, on chauffe au reflux et on maintient dans ces conditions pendant 2 heures. On observe au cours de la réaction la formation d'une pâte épaisse. On refroidit jusqu'à la température ambiante et on filtre le produit obtenu. La pâte récupérée est ensuite séchée sous vide à 60-70°C pendant 24 heures. On obtient 391 g de poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé, ayant une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, à une vitesse de rotation de 100 tours/minutes dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C de l'ordre de 7000 cps.

45

50

55

Le rayon hydrodynamique du polymère obtenu dans une solution aqueuse déterminé par diffusion de la lumière

dynamique est de 160 nm.

EXEMPLE 1: Shampooing

- 5 - Lauryl éther sulfate de Sodium vendu sous le nom d'EMPICOL ESB3/FL par la Société ALBRIGHT ET WILSON
10 g MA
- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque préparé selon le
procédé de l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à
25°C 1,5 g MA
- 10 - Acide citrique 3 g
- Eau pH ajusté à 4,8 (NaOH) qsp 100 g

Ce shampooing se présente sous l'aspect d'un liquide translucide épaissi. Il possède de bonnes propriétés mous-
santes.

15

EXEMPLE 2: Shampooing

- Lauryl éther sulfate de triéthanolamine 5 g MA
- Lauryl éther sulfate de monoéthanolamine 5 g MA
- 20 - Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon
le procédé de l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à
25°C 1,0 g MA
- Hydroxyéthylcellulose réticulée par l'épichlorhydrine et quaternisée par la triéthanolamine 0,1 g
- Eau pH ajusté à 7,8 (NaOH) qsp 100 g

25

Ce shampooing se présente sous l'aspect d'un liquide translucide épaissi. Il possède de bonnes propriétés mous-
santes.

EXEMPLE 3: Gel de coiffage

30

- Copolymère vinylpyrrolidone/diméthylamino éthylméthacrylate vendu sous le nom COPOLYMER 845 par la so-
ciété ISP 1 g MA
- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque préparé selon le
procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 15.600 cps dans une solution d'eau à 2% et à
35 25°C 1,0 g MA
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 (AMP) pH ajusté à 7,5 qs
- Ethanol absolu 8,7 g
- Parfum, conservateur, colorant qs
- Eau déminéralisée qsp 100 g

40

On obtient un gel stable, épais, transparent, onctueux et homogène.

EXEMPLE 4: Gel transparent solaire

- 45 - Glycérol 4 g
- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque préparé selon le
procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à
25°C 1,0 g MA
- Acide benzène-1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique)] en solution aqueuse à 33% 6 g
- 50 - Propylène glycol 18 g
- Eau déminéralisée stérilisée 70 g
pH = 1,7

On obtient un gel stable, épais, transparent, onctueux et homogène.

55

EXEMPLE 5: Gel transparent anti-moustiques

- Glycérol 4 g

EP 0 815 828 A1

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 0,8 g MA
- N-butyl, N-acétyl aminopropionate d'éthyle 15 g
- 5 - N,N diéthyl-M- toluamide 20 g
- Propylèneglycol 18 g
- Ethanol à 96° 23 g
- Eau déminéralisée stérilisée 19,2 g
- pH = 3,95

10

On obtient un gel stable, épais, transparent, onctueux et homogène.

EXEMPLE 6 : Gel douche

- 15 - Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 1,2 g MA
- Myristyl glycol de suif hydrogéné 1 g
- Sel de sodium du p-hydroxybenzoate de méthyle 0,215 g
- 20 - Sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique 0,26 g
- Glycérol 4 g
- Copolymère chlorure de diméthyl diallyl ammonium/acrylamide 50/50 en solution aqueuse à 8% 0,5 g
- Diméthylol-1,3 diméthyl-5,5 hydantoïne en solution aqueuse de 55% 0,172 g
- Lauryl ether sulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène 10 g
- 25 - Lauryl sulfate de triéthanolamine en solution aqueuse à 40% 25 g
- Cocoylbétaïne en solution aqueuse à 32% 5 g
- Parfum 0,15 g
- NaOH qs pH 7,5
- Eau déminéralisée stérilisée qsp 100 g

30

On obtient un gel douche stable, transparent, onctueux et homogène et ayant de bonnes propriétés moussantes.

EXEMPLE 7 : Gel douche

- 35 - Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 1,2 g MA
- Myristyl glycol de suif hydrogéné 1 g
- Sel de sodium du p-hydroxybenzoate de méthyle 0,215 g
- 40 - Sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique 0,26 g
- Glycérol 4 g
- Copolymère chlorure de diméthyl diallyl ammonium/acrylamide 50/50 en solution aqueuse à 8% 0,5 g
- Diméthylol-1,3 diméthyl-5,5 hydantoïne en solution aqueuse de 55% 0,172 g
- Lauryl éther sulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène 10 g
- 45 - Lauryl sulfate de triéthanolamine en solution aqueuse à 40% 25 g
- Cocoylbétaïne en solution aqueuse à 32% 5 g
- Parfum 0,15 g
- HCl qs pH 5,5
- Eau déminéralisée stérilisée qsp 100 g

50

On obtient un gel douche stable, transparent, onctueux et homogène et ayant de bonnes propriétés moussantes.

EXEMPLE 8 : Bain de bouche

- 55 - Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 0,1 g MA
- P-hydroxybenzoate de méthyle 0,1 g

EP 0 815 828 A1

- Glycérol 5 g
 - Mono-laurate de sorbitane oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène 0,4 g
 - Lauryl sulfate de sodium en poudre 0,25 g
 - Fluorure de sodium 0,05 g
 - 5 - Ethanol à 96° 5 g
 - Parfum 18 g
 - NaOH qs pH 7,5
 - Eau déminéralisée stérilisée qsp 100 g
- 10 On obtient un liquide stable, transparent et homogène.

EXEMPLE 9 : Bain de bouche

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 0,1 g MA
- P-hydroxybenzoate de méthyle 0,1 g
- Glycérol 5 g
- Mono-laurate de sorbitane oxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène 0,4 g
- 20 - Lauryl sulfate de sodium en poudre 0,25 g
- Fluorure de sodium 0,05 g
- Ethanol à 96° 5 g
- Parfum 18 g
- HCl qs pH 5
- 25 - Eau déminéralisée stérilisée qsp 100 g

On obtient un liquide stable, transparent et homogène.

EXEMPLE 10 : Gel rafraîchissant hydratant

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 1,5 g MA
 - Glycérine 3 g
 - 35 - Alcool éthylique à 96° dans l'eau 20 g
 - Eau déminéralisée stérilisée qsp 100 g
- pH 4,8

On obtient un gel transparent, stable et homogène.

EXEMPLE 11 : Crème de soin (émulsion huile-dans-eau)

Phase grasse

- 45 - Monostéarate de sorbitan à 20 moles d'oxyde d'éthylène 1 g
- Stéarate de glycérol 2 g
- Acide stéarique 1,4 g
- Triéthanolamine 0,7 g
- Alcool cétylique 0,5 g
- 50 - Huile de tournesol 15 g
- Cyclométhicone 5 g

Phase aqueuse

- 55 - Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 1,2 g MA
- Glycérine 5 g

EP 0 815 828 A1

- Conservateur 0,25 g
- Parfum 0,15 g
- Eau déminéralisée stérilisée qsp 100 g
pH 6,5

5

On obtient une crème lisse, blanche et brillante.

EXEMPLE 12 : Lait hydratant (émulsion huile-dans-eau)

10 Phase grasse

- Composition auto-émulsionnable vendue sous le nom MONTANOV 68 par la société SEPPIC 2,5 g
- Huile de jojoba 3 g
- Huile de maïs 13 g

15

Phase aqueuse

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 0,1 g MA
- Glycérine 5 g
- Conservateur qs
- Eau déminéralisée stérilisée qsp 100 g
pH 6,0

25

Ce lait s'applique facilement sur le visage et sur le corps et est plus particulièrement doux à l'application.

EXEMPLE 13 : Crème nettoyante visage et corps (émulsion huile-dans-eau)

30 Phase grasse

- Huile de jojoba 20 g

Phase aqueuse

35

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps dans une solution d'eau à 2 % et à 25°C 2 g MA
- Alkyl(C₈/C₁₀/C₁₂/C₁₄/C₁₆ ; 29/37/23/9/2)polyglucoside-1,4 6 g
- Glycérine 5 g
- Conservateur qs
- Eau déminéralisée stérilisée qsp pH 5 100 g

40

On obtient une crème lisse, onctueuse, brillante et moussante.

45

EXEMPLE 14 : Gel-crème contour des yeux (émulsion huile-dans-eau)

Phase grasse

- PEG-20 stéarate 1,65 g
- Alcool cétylique 1,05 g
- Glycéryl stéarate 0,3 g
- Cyclométhicone 6 g

50

55 Phase aqueuse

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation B de viscosité de l'ordre de 7.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à

- 25°C 1,5 g MA
- Glycérine 5 g
 - Conservateur qs
 - Eau distillée qsp 100 g
- 5 pH 5

On obtient une crème gélifiée, légèrement translucide, brillante et homogène.

EXEMPLE 15 : Crème hydratante (émulsion huile-dans-eau)

10

Phase grasse

- Polysorbate 60 0,8 g
- Alcool stéarique 1,0 g
- 15 - Glycéryl stéarate (AND) PEG100 stéarate 1,0 g
- Polyisobutène hydrogéné 10 g
- Parfum 0,3 g

Phase aqueuse

20

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 1,0 g MA
- Glycérine 5,0 g
- 25 - Conservateur qs
- Eau distillée qs 100 g

ESSAIS COMPARATIFS

- 30 On étudie l'aspect macroscopique de compositions (1) selon l'invention, épaissies par un polymère Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C.

- On compare ces compositions à des compositions (2) selon l'art antérieur contenant comme épaississant un polymère Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) non réticulé tel que le produit commercial COSMEDIA HSP1160 vendu par HENKEL.

35

On fait varier dans chaque type de composition la concentration en polymère épaississant ainsi que le pH de 2 à 7. Les compositions du type (1) et du type (2) ont comme formulation :

COMPOSITION (1)

40

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C 0,5-2 g MA
- Eau distillée qs pH 2 à 7 100 g

45

COMPOSITION (2)

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) non-réticulé et neutralisé par de la triéthanolamine vendu sous le nom COSMEDIA HSP1160 0,5-11 g MA
- 50 - Eau distillée qs pH 2 à 7 100g

On obtient avec les compositions (1), des gels ou des crèmes, plus ou moins épaissis, stables, homogènes, non-collants et non-filants.

- 55 On obtient avec les compositions (2), des gels fluides, instables, hétérogènes, poisseux, filants et collants même à des concentrations élevées en polymère épaississant (11% en matière active).

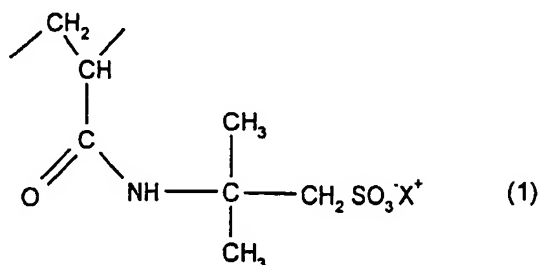
Revendications

1. Utilisation comme produit cosmétique de polymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90%.

2. Utilisation comme agent épaississant et/ou gélifiant dans des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques de poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90%.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90% comprennent, distribués de façon aléatoire :

a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (1) suivante :



dans laquelle X^+ désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10% mol des cations X^+ pouvant être des protons H^+ ;

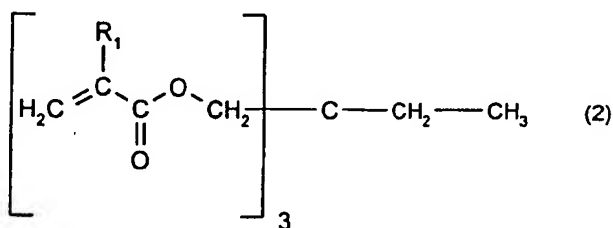
b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques ; les proportions en poids étant définis par rapport au poids total du polymère.

3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90% comportent un nombre de motifs de formule (1) dans une quantité suffisamment élevée pour obtenir des particules de polymère dont le volume hydrodynamique en solution d'eau présente un rayon allant de 10 à 500 nm et dont la distribution est homogène et unimodale.

4. Utilisation selon la revendication 3 ou 4, caractérisée par le fait que les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et neutralisés à au moins 90% comportent de 98 à 99,5 % en poids de motifs de formule (1) et de 0,2 à 2 % en poids de motifs réticulants.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que dans la formule (1) le cation X^+ est NH_4^+ .

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que les monomères réticulants répondent à la formule générale (2) suivante :



dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un alkyle en C_1 - C_4 .

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido

2-méthylpropane sulfonique) est réticulé par le triméthylol propane triacrylate.

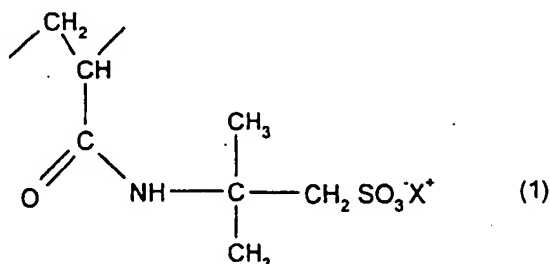
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisée par le fait que les polymères de formule (1) présentent une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, vitesse 100 tours/minute, dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C, supérieure ou égale à 1000 cps.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisée par le fait que les polymères de formule (1) présentent une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, vitesse 100 tours/minute, dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C allant de 5000 à 40000 cps et plus particulièrement de 6500 à 35000 cps.

10. Composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé à au moins 90%.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé comprend, distribués de façon aléatoire :

a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (1) suivante :



dans laquelle X⁺ désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10% mol des cations X⁺ pouvant être des protons H⁺ ;

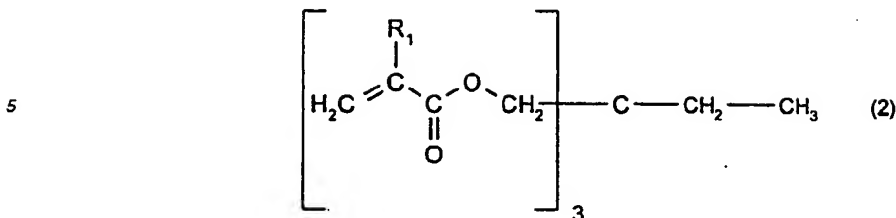
b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques ; les proportions en poids étant définis par rapport au poids total du polymère.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé comporte un nombre de motifs de formule (1) dans une quantité suffisamment élevée pour obtenir des particules de polymère dont le volume hydrodynamique en solution d'eau présente un rayon allant de 10 à 500 nm et dont la distribution est homogène et unimodale.

13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé comporte de 98 à 99,5 % en poids de motifs de formule (1) et de 0,2 à 2 % en poids de motifs réticulants.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée par le fait que dans la formule (1) le cation X⁺ est NH₄⁺.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée par le fait que les monomères réticulants répondent à la formule générale (2) suivante :



dans laquelle R₁ désigne hydrogène ou un alkyle en C₁-C₄.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) est réticulé par le triméthylol propane triacrylate.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé présente une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C supérieure ou égale à 1000 cps.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 17, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé présente une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C allant de 5000 à 40000 cps et plus particulièrement de 6500 à 35000 cps.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé est présent dans des concentrations allant préférentiellement de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 19, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de dispersion du type lotion ou sérum ; de gel aqueux ou huileux ; d'émulsion de consistance liquide ou semi-liquide du type lait, obtenue par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (huile/eau) ou inversement (eau/huile) ; de suspensions ou d'émulsions de consistance molle, semi-solide ou solide du type crème, gel ; de pain solide.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 20, caractérisée par le fait qu'elle contient un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH allant de 1 à 13.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 22, caractérisée en ce que le milieu cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable est constitué d'eau ou d'eau et au moins un solvant organique choisi dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles ou leurs mélanges.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce que les solvants organiques sont choisis dans le groupe constitué par les alcools mono- ou polyfonctionnels, les polyéthylène glycols éventuellement oxyéthylénés, les esters de propylène glycol, le sorbitol et ses dérivés, les di- alkyles d'isosorbide, les éthers de glycol et les éthers de propylène glycol, les esters gras.

25. Composition selon la revendication 23 ou 24, caractérisée en ce que le ou les solvants organiques représentent de 5 % à 98 % du poids total de la composition.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 25, caractérisée en ce qu'elle comprend en plus au moins une phase grasse.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 26, caractérisée en ce que la phase grasse représente de 0 à 50% du poids total de la composition.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 27, caractérisée par le fait qu'elle contient en

5 plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les gélifiants et/ou épaississants classiques aqueux ou lipophiles ; des actifs hydrophiles ou lipophiles ; des conservateurs ; des antioxydants ; des parfums ; des émulsionnants ; des agents hydratants ; des émollients ; des séquestrants ; des tensio-actifs ; des polymères ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; des charges ; des agents anti-radicaux libres ; des céramides ; des filtres solaires ; des répulsifs pour insectes ; des agents amincissants ; des matières colorantes ; des bactéricides ; des antipelliculaires.

10 29. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 28, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit capillaire rincé ou non-rincé pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 28, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit de soin et/ou d'hygiène.

15 31. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 28, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit de maquillage.

20 32. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 28, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit antisolaires.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 28, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit de soin bucco-dentaire.

25 34. Procédé de traitement non-thérapeutique cosmétique de la peau, du cuir chevelu, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses, caractérisé par le fait qu'on applique sur le support une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 28.

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 1400

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	FR 2 698 004 A (L'OREAL) * page 4, ligne 13 - ligne 19; revendications 1-16; exemple 5 *	1-5, 10-14	A61K7/06 A61K7/48
A	FR 2 681 245 A (L'OREAL) * page 9, ligne 11 - ligne 19; revendications 1-23; exemple 1 *	1-34	
X	EP 0 466 184 A (HELENE CURTIS) * page 9, ligne 26 - ligne 30; revendications 1-20; exemples 1,6,21 *	1-5, 10-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30 octobre 1997	Examineur Willekens, G
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1502 03/92 (FOUCC2)